

51

Int. Cl.:

H 01 m. 29/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 21 k9, 29/04

10

11

Offenlegungsschrift 1 671 452

21

Aktenzeichen: P 16 71 452.6 (L 58550)

22

Anmeldetag: 8. Februar 1968

43

Offenlegungstag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 8. Februar 1967

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 614684

54

Bezeichnung: Metall/Sauerstoff-Elemente mit sich verbrauchenden, auswechselbaren Anoden

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Leeson Corp., Warwick, R. I. (V. St. A.)

Vertreter: Ruch, I., Dr., Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Moos, Anthony Manuel, New York, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 12. 1969

DT 1 671 452

ORIGINAL

ORIGINAL INSPECTED

8. 71 109 835/377

7/70

1671452

614 684
PM-303/256
R/P
6

Lisena Corporation, Warwick, Rhode Island, USA

Metall/Sauerstoff-Elemente mit sich ver-
brauchenden, auswechselbaren Anoden

Die Erfindung betrifft Metall/Sauerstoff-Elemente und -Batterien und insbesondere eine Vereinfachung des Auswechselns der sich verbrauchenden metallischen Anoden zum Zwecke des "Aufladens" solcher Elemente und Batterien.

Metall/Sauerstoff-Elemente mit sich verbrauchenden auswechselbaren metallischen Anoden gewinnen zunehmend an Bedeutung, insbesondere für Fahrzeuge in freiem Gelände, wo eine Gleichstromquelle zum Aufladen schwer erreichbar ist. Solche Elemente und Batterien sind beispielsweise in der älteren Patentanmeldung L 55 379 VIb/21b sowie der USA-Patentanmeldung Serial Nr. 533,516 vom 11. März 1966 der gleichen Anmelderin beschrieben. Die Kathode solcher Elemente weist vorzugsweise eine flüssig-

109835/0377

BAD ORIGINAL

keitsundurchlässige hydrophobe Membran, die mit einem Katalysator für die elektrolytische Umsetzung beschichtet ist, auf, wobei der Katalysator dem Elektrolyten des Elementes zugewandt ist und die ganze Elektrode vorzugsweise hülsenförmig ausgebildet ist, so daß die sich verbrauchende Anode direkt in sie eingesetzt werden kann.

Beim Auswechseln der Anoden muß aber immer auch der Elektrolyt ersetzt oder ergänzt werden, was umständlich und wegen der korrodierenden Wirkung der in solchen Elementen verwendeten Elektrolyte auch gefährlich ist. Außerdem sind die auswechselbaren Anoden ziemlich zerbrechlich und können daher beim Transport und Auswechseln leicht beschädigt werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine Kombination einer sich verbrauchenden metallischen Anode für ein Metall/Sauerstoff-Element mit einem Elektrolyten in einer gemeinsamen flüssigkeitsdichten Verpackung.

Die Anode kann porös und mit Elektrolyt getränkt oder nicht porös sein. Sie weist vorzugsweise eine hydrophile, mit Elektrolyt getränkte Umhüllung auf.

Das Anodenmetall ist vorzugsweise Zink oder Magnesium und das Verpackungsmaterial ist vorzugsweise Polyäthylen oder eine mit einem Kunststoff beschichtete Aluminiumfolie.

109835/0377

BAD ORIGINAL

Der Transport der verpackten Anoden mit dem Elektrolyten erfolgt vorzugsweise in einem diesen Verpackungen angepaßten Behälter mit Deckel, der zweckmäßig aus einem Schaumstoff, wie Polystyrol-, Polyvinylchlorid- oder Polyurethanschaumstoff, besteht.

Zum "Aufladen" einer Metall/Sauerstoff-Batterie mit wie oben beschrieben ausgebildeten hülsenförmigen Kathoden ist es bei Verwendung der erfindungsgemäß verpackten Anoden nur nötig,

- 1.) die verbrauchten Anoden aus den Kathoden zu ziehen,
- 2.) die Anodenpackung aus dem Kasten und die frische Anode mit dem Elektrolyten, der in ihren Poren und bzw. oder in ihrer hydrophilen Umhüllung enthalten ist, aus ihrer gemeinsamen Verpackung zu nehmen und 3.) in die Kathode einzusetzen. Die Kathode verbraucht sich nicht und benötigt keinerlei Wartung. Eine Gleichstromquelle zum Aufladen der Batterie ist nicht erforderlich. Gewünschtenfalls können aber die verbrauchten Anoden in der Verpackung, in der die frischen Anoden transportiert wurden, an eine Ladestation gebracht und dort reaktiviert werden, wie in der älteren Anmeldung L 55 377 VIb/21b der gleichen Anmelderin beschrieben.

In der Zeichnung ist

Figur 1 ist eine perspektivische Ansicht einer eine Anode mit Elektrolyt enthaltenden Kunststoffverpackung,

109835/0377

BAD ORIGINAL

Figur 2 eine Ansicht eines Kastens, der eine Anzahl der in Figur 1 gezeigten Anodenverpackungen enthält,

Figur 3 eine Seitenansicht einer Metall/Luft- oder Metall/Sauerstoff-Batterie mit hülsenförmigen Kathoden und sich verbrauchenden, in die Kathoden eingesetzten metallischen Anoden.

Die in Figur 1 gezeigte Verpackung 10 ist ein Behälter 1 aus einer flüssigkeitsundurchlässigen Kunststoffolie, der die Anode enthält.

Der in Figur 2 gezeigte Kasten 20 mit dem Aufnahmebehälter 21 und dem Deckel 22 enthält eine Anzahl von Packungen 10, wie sie in Figur 1 gezeigt sind. Die Verpackung 10 kann aus irgendeinem flüssigkeitsundurchlässigen Kunststoff von geringem spezifischen Gewicht, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat u.dgl., bestehen. Vorzugsweise wird für die Verpackung ein Material verwendet, das nicht nur flüssigkeitsundurchlässig, sondern auch sauerstoffundurchlässig ist.

Besonders geeignet sind Folien aus Aluminium oder einem anderen Metall von geringem spezifischen Gewicht, die mit einem Kunststoff, wie Polyäthylen, Polyvinylchlorid u.dgl., beschichtet sind. Der Kasten ist so ausgebildet, daß er die Verpackungen gegen Stoß absichert, da die Anoden ziemlich zerbrechlich sind. Vorzugsweise besteht der Kasten aus einem geschäumten Kunststoff,

109835/0377

BAD ORIGINAL

wie Polystyrol-, Polyurethan-, Polyepoxydschaumstoff, geschäumtes Phenol/Formaldehyd-Harz, geschäumtem Harnstoff/Formaldehyd-Harz oder Gemischen solcher Materialien, die ein geringes Raumgewicht und gute mechanische Festigkeit haben.

Die in Figur 3 gezeigte Metall/Sauerstoff-Batterie weist ein Gehäuse 30 mit einer Schaumstoffauskleidung 31, einer fixierten Endplatte 32, einer abnehmbaren Endplatte 33, einer Anzahl Einzelelementen 34 und einer Anzahl Abstandshaltern 35 zwischen den einzelnen Elementen und den Endplatten 32 und 33 und den angrenzenden Elementen auf. Die Abstandshalter sind so ausgebildet, daß sie den Zutritt von Luft oder Sauerstoff zu den Elementen ermöglichen. Die einzelnen Elemente sind durch Leitungen 36 mit dem negativen Anschluß 38 und 37 mit dem (nicht gezeigten) positiven Anschluß parallel geschaltet. Der Deckel 40 wird durch eine Klammer 41 an dem Gehäuse 30 gehalten.

Jedes Einzelelement weist eine Anode 2, eine Luftdepolarisationskathode 3 und einen in einem Anodenseparator 4, der Anode und Kathode voneinander trennt, eingeschlossenen Elektrolyten auf. In der gezeigten Ausführungsform einer solchen Batterie ist die Anode 2 ein poröser Zinkkörper, der ein nicht gezeigtes Netz aus einem leitenden Material einhüllt. Die Kathode besteht aus einer zusammenhängenden hydrophoben Membran, einem der Verbesserung dienenden Netz aus einem elektrisch leitenden Material und einem in und um dieses Netz gepreßten Katalysator für die elektrochemische Umsetzung. Die hydrophobe Membran besteht aus

109835/0377

BAD ORIGINAL

Polytetrafluoräthylen, und der Katalysator besteht aus feindispersen Platin, das durch Polytetrafluoräthylenteilchen gebunden ist. Katalysator und Bindemittel sind in einem Gewichtsverhältnis 10:3 anwesend. Der Elektrolyt ist eine 31%-ige wässrige Kaliumhydroxydlösung.

Nachdem die Batterie entladen ist, werden die Einzelelemente wieder "aufgeladen", indem man den Deckel 40 von dem Batteriegehäuse entfernt und den Knopf 42, der über die Endplatte 33 die einzelnen Elemente und Abstandshalter aneinanderpreßt,

entgegen dem Uhrzeigersinn dreht. Dann werden die verbrauchten Anoden aus den sie umhüllenden Kathoden gezogen; der Kasten mit den Verpackungen wird geöffnet, und die Anoden werden zusammen mit dem eingeschlossenen Elektrolyten aus den Verpackungen entnommen und in eine Kathode eingesetzt. Eine Ergänzung des korrodierenden Elektrolyten ist nicht erforderlich. Im Höchstfall muß eine geringe Menge Wasser zugesetzt werden. Nachdem alle Anoden eingesetzt sind, wird der Knopf 42 wieder im Uhrzeigersinn gedreht, so daß die einzelnen Teile der Batterie wieder zusammengepreßt werden. Danach ist die Batterie wieder gebrauchsfertig.

Ein besonderer Vorteil der Anodenpackungen der Erfindung ist ihre lange Lebensdauer.

Die hydrophobe Membran der Kathoden der oben beschriebenen Batterie können aus irgendeinem hydrophoben Material, das

109835/0377

109835/0377

BAD ORIGINAL

gasdurchlässig ist, wäßrige Flüssigkeiten jedoch nicht durchläßt, bestehen. Beispiele für solche Materialien sind Polymerisate fluorierter Kohlenwasserstoffe, wie Polytetrafluoräthylen, Polytrifluoräthylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, die hydrophoben Mischpolymerisate von zwei oder mehr der obigen Materialien oder Mischpolymerisate dieser Materialien mit Acrylnitril, Methacrylat, Polyäthylen u.dgl. Die Polymerisate haben normalerweise eine Porosität von etwa 15 bis 85% und eine gleichmäßige Porengrößenverteilung von etwa 0,01 bis etwa 100µ und eine Dicke von etwa 0,013 bis 0,25 mm. Als Katalysator können die üblichen, zur Beschleunigung einer elektrochemischen Umsetzung verwendeten Katalysatoren, insbesondere die Elemente, Legierungen, Oxyde oder Gemische von Metallen der Gruppe IB, IIB, IV, V, VI, VII und VIII des Periodischen Systems (metal screen or expanded meshes) verwendet werden. Das leitende Metallnetz/kann beispielsweise aus Nickel, Zirkonium, Titan und Wolfram bestehen. Auf der dem Elektrolyten des Elementes zugewandten Seite der katalytischen Schicht kann noch eine Schicht aus einem hydrophilen Polymerisat oder einem anderen hydrophilen Material, wie Papier, vorgesehen sein.

Die Anoden können aus den üblicherweise für Metall/Sauerstoff-Elemente verwendeten Metallen, Metalloiden und Legierungen bestehen, wobei nur wesentlich ist, daß das Material chemisch reaktiv, mit dem Elektrolyten verträglich und elektropositiver

109835/0377

BAD ORIGINAL

als Sauerstoff ist. Geeignete Materialien sind beispielsweise Blei, Zink, Eisen, Cadmium, Aluminium und Magnesium, wobei Zink das bevorzugte Material ist. Die Anode kann ein Festkörper oder ein nicht-poröses Blech sein, ist vorzugsweise aber porös. Die porösen Anoden können in bekannter Weise durch Sintern von Metallpulvern hergestellt werden.

Die Elemente und Batterien können mit alkalischen Elektrolyten, wie Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Gemischen von Kalium- und Rubidiumhydroxyd u.dgl., sowie mit sauren Elektrolyten, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, betrieben werden.

109835/0377

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kombination einer sich verbrauchenden metallischen Anode für ein Metall/Sauerstoff-Element mit einem Elektrolyten in einer gemeinsamen flüssigkeitsdichten Verpackung.
2. Kombination nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anode porös und mit dem Elektrolyten getränkt ist.
3. Kombination nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anode nicht-porös ist.
4. Kombination nach Anspruch 1 und 2 oder 3, g e k e n n z e i c h n e t durch einen die poröse oder nicht-poröse metallische Anode einhüllenden hydrophilen Separator, der mit Elektrolyt getränkt ist.
5. Kombination nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anode aus Zink oder Magnesium besteht.
6. Kombination nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

109835/0377

BAD ORIGINAL

109835/0377

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Verpackungsmaterial aus Polyäthylen oder in r mit einem Kunststoff beschichteten Metallfolie besteht.

7. Behälter mit Deckel zur Aufnahme einer Anzahl Anodenpackungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

8. Behälter nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß er aus einem Schaumstoff, wie Polystyrol-, Polyvinylchlorid- oder Polyurethanschaumstoff, besteht.

...

11
Leerseite

43

1671452

FIG. 1

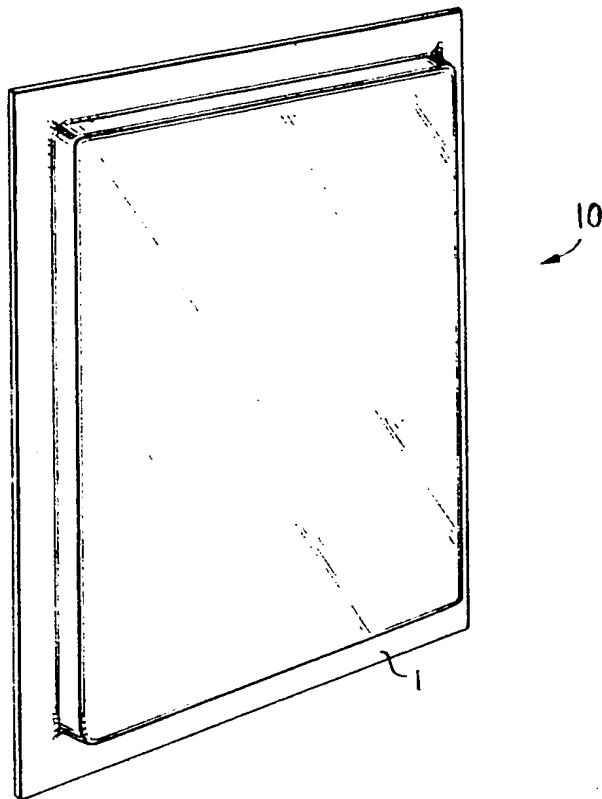
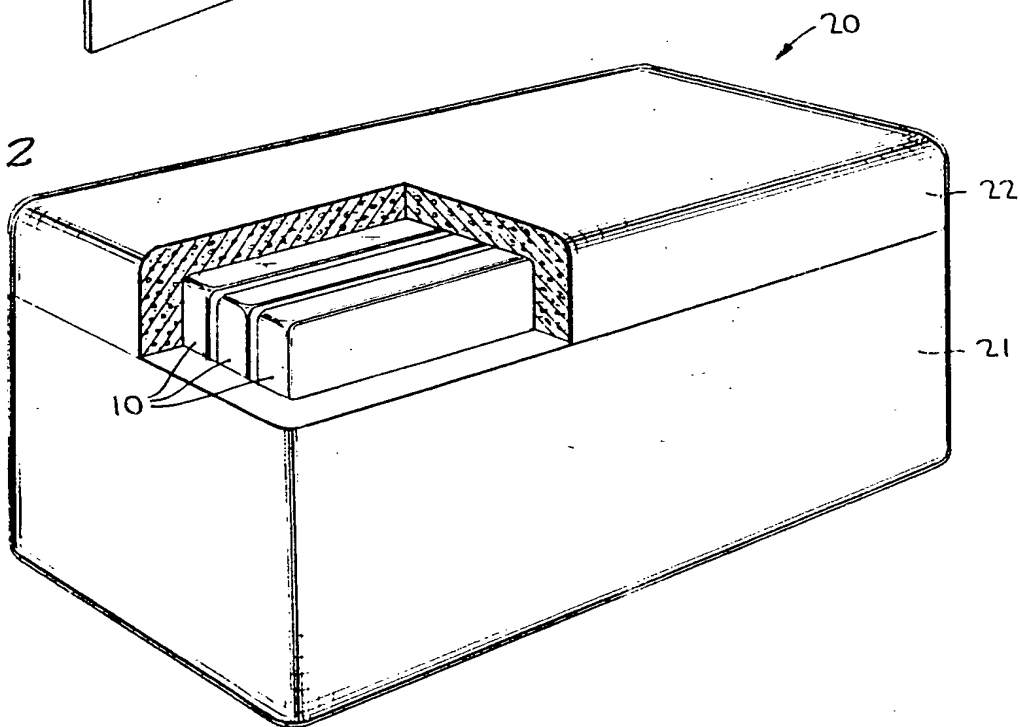
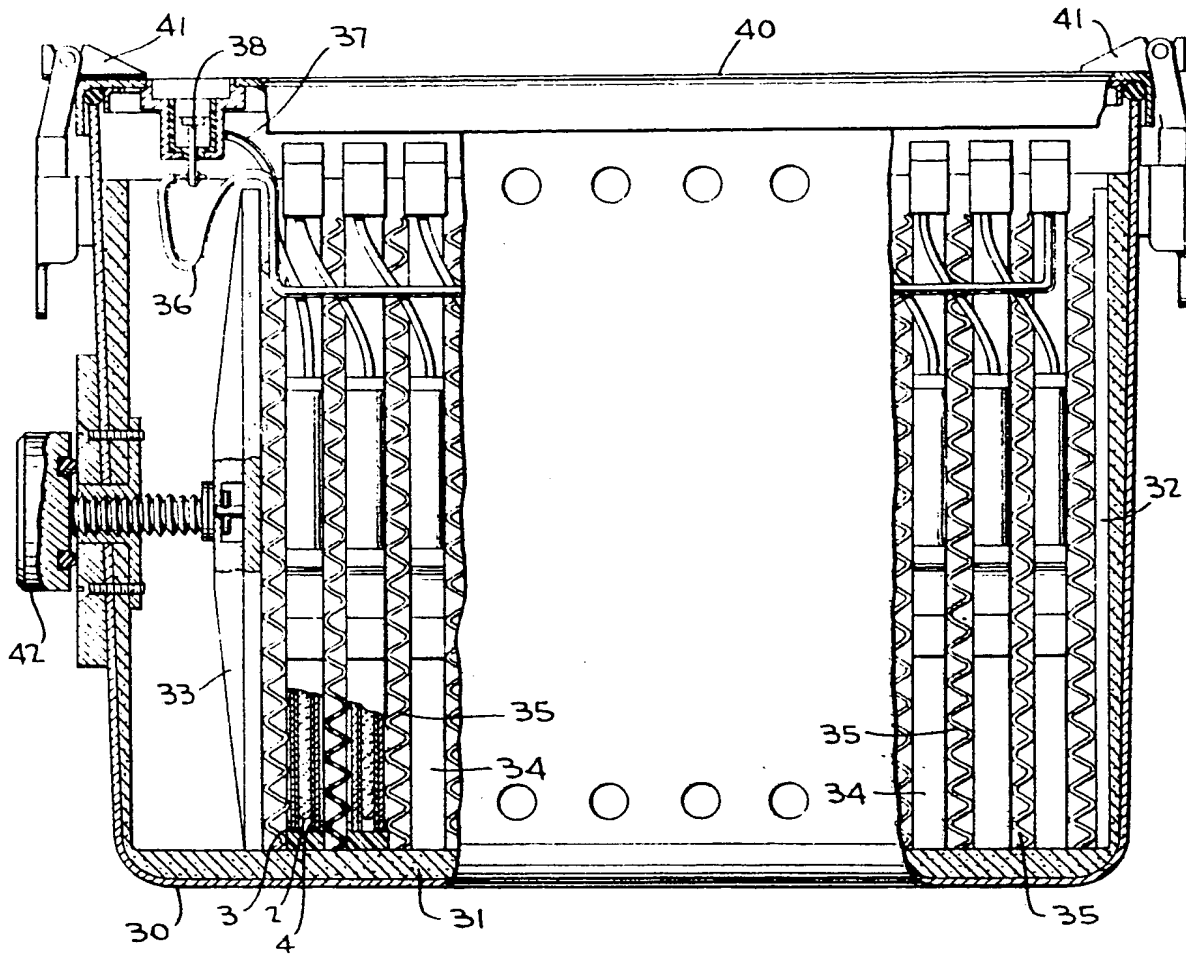


FIG. 2



12

FIG. 3



109835/0377

ORIGINAL INSPECTED